

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/000401

20.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 月 2 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 1 1 8 4 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 1 1 8 4 7]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社クラレ

REC'D 05 MAR 2004

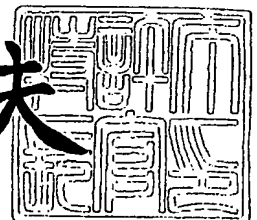
WIPO PC

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 0 9 0 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02114HP00

【提出日】 平成15年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 59/58

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

 【氏名】 石野 博重

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

 【氏名】 岩崎 秀治

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エーテル類の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 V I I I 族金属化合物、一般式 (I)

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるイソシアニド類および一般式 (I I)

【化 2】



(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表し、 R^2 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表し、nはMがアルカリ金属またはオニウムを表す場合は1を表し、Mがアルカリ土類金属を表す場合は2を表す。)

で示される塩基からなる組成物。

【請求項 2】 V I I I 族金属化合物がパラジウム化合物または白金化合物である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造するに際し、触媒として請求項 1 または 2 に記載の組成物を使用することを特徴とするエーテル類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造する方法および該方法に使用する触媒機能を有する組成物に関する。本発明により製造されるエーテル類は、各種ポリマー原料、香料などの中間体として有用である。

【0002】

【従来の技術】

共役ジエン化合物のテロメリ化反応（テロメリゼーション）とは、共役ジエン化合物が求核性反応剤を取り込むことによりオリゴメリ化する反応である。例えば、2分子のブタジエンが1分子の酢酸などの活性水素化合物と反応して1-アセトキシ-2, 7-オクタジエンなどの生成物を生じる反応が挙げられる〔例えば、非特許文献1の（1）参照〕。

【0003】

パラジウム錯体、特に、ホスフィンが配位したパラジウム錯体（以下、これをホスフィン配位パラジウム錯体と称する）が共役ジエン化合物のテロメリゼーション触媒として優れた活性を示すことが知られている〔例えば、非特許文献1の（2）参照〕。しかしながら、テロメリ化反応を工業的に行うに際し、触媒としてホスフィン配位パラジウム錯体を用いた場合には次のような問題がある。（1）ホスフィン配位パラジウム錯体は熱安定性が悪く、テロメリゼーション生成物と触媒成分との蒸発分離工程でパラジウム金属が析出する。このため、触媒の再使用が難しく、しかも析出した金属は配管の閉塞などの問題をもたらす。（2）ホスフィン配位パラジウム錯体の安定性を保つには、反応液中に過剰量のホスフィン配位子を存在させる必要があるが、過剰量のホスフィン配位子の存在は本質的に触媒活性を低下させることになる。さらに過剰量のホスフィン配位子の酸化によるホスフィンオキシド生成に伴う、ホスフィン配位子の濃度低下、触媒活性の低下などの問題がある。以上のような観点から、ホスフィン配位子に替わる配位子が求められている。

【0004】

テロメリ化反応において、非ホスフィン系の配位子としてイソシアニド類を使用することが知られている。1, 3-ブタジエンとアルコールのテロメリゼーシ

ヨンに関し、ニッケル化合物とイソシアニド類の触媒系が有効であるとの記載がある（例えば特許文献1参照）。しかしながら、アルコールの末端位求核位置選択性は高くとも90%程度であり、十分な選択性を示していないことに加え、実施例記載の触媒濃度は極めて高く実用性に欠けるものである。

【0005】

さらに、非ホスフィン系の配位子として含窒素複素環式カルベンを用いたテロメリ化が近年報告された（例えば、特許文献2および非特許文献2参照）。含窒素複素環式カルベンは電子供与性が高く、金属と強固に結合する性質を有し、該含窒素複素環式カルベンが配位した金属の電子密度は顕著に上昇する。したがって、含窒素複素環式カルベンが配位してなる金属錯体は熱安定性に優れ、酸化的付加反応の優れた触媒能を有する。かかる金属錯体は、アリールクロリドを用いた溝呂木ーヘック（H e c k）反応、鈴木ー宮浦カップリング反応などのカップリング反応を触媒することが知られている（例えば、非特許文献3および非特許文献4参照）。該金属錯体を1, 3-ブタジエンとメタノールのテロメリゼーションに触媒として使用した場合、ホスフィン配位金属錯体に比べ、生産性（TON）、位置選択率およびテロメリゼーション選択率において優れることが報告されている〔例えば、非特許文献2の（1）および非特許文献5参照〕。しかしながら、該テロメリゼーションでは、先述のように含窒素複素環式カルベンの電子供与性により2分子の共役ジエンによる酸化的カップリング反応は速くなるが、その反面、還元的脱離反応が遅くなるため、テロメリゼーションの反応効率を高めるには大量の塩基を加える必要がある。そのため、含窒素複素環式カルベンが配位した金属錯体の安定性を維持することが難しいという問題がある。また、該含窒素複素環式カルベンの製造に数工程を必要とし、配位子の価格が高いという問題点もある。

【0006】

【特許文献1】

USP 3670029号（第2頁）

【特許文献2】

DE 10128144号（第2～5頁）

【非特許文献1】

辻二郎著「パラジウム リエージェンツ アンド キャタリスツ (Palladium Reagents and Catalysts)」、ジョン ウィレー アンド サンズ (John Wiley & Sons) 出版、1995年、(1) 第429～430頁および (2) 第423～441頁

【非特許文献2】

アンゲバンテ ケミストリー インターナショナル エディション (Angew. Chem. Int. Ed.)、2002年、第41巻、(1) 986～988頁および (2) 第1291頁

【非特許文献3】

プラチナ メタルズ レビュー (Platinum Metals Rev.)、2002年、第46巻、第50～59頁

【非特許文献4】

アドバンシーズ イン オルガノメタリック ケミストリー (Advances in Organometallic Chemistry)、2002年、第48巻、第42～47頁

【非特許文献5】

ジャーナル オブ モレキュラー キャタリシス A:ケミカル (Journal of Molecular Catalysis A:Chemical)、2002年、第185巻、第105～109頁

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従来、共役ジエン化合物とアルコールのテロメリゼーションにおいて、非ホスフィン系の配位子を用いた触媒として、ニッケル化合物とイソシアニド類からなる組成物、パラジウムに含窒素複素環式カルベンが配位した錯体が知られている。前者は低活性であり工業的な具現性に欠ける。後者は還元的脱離反応を促進させるために大過剰の塩基が使用されており、かかる方法を工業的に実施する場合、触媒の循環再使用時にその活性低下のみならず、反応装置の腐食、固体塩基使用による配管の閉塞など重大な問題を引起すことになる。さらに、配位子の価

格が高いという問題点もある。

【0008】

本発明の目的は、共役ジエン化合物とアルコール類とのテロメリ化反応に使用される高い触媒活性を発現する組成物を安価に提供することにある。

本発明の他の目的は、共役ジエン化合物とアルコール類とを上記の組成物を用いてテロメリ化反応させることにより工業的に有利にエーテル類を製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、VII族金属化合物、一般式 (I)

【0010】

【化3】



【0011】

(式中、 R^1 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるイソシアニド類 [以下、これをイソシアニド類 (I) と称する] および一般式 (II)

【0012】

【化4】



【0013】

(式中、Mはアルカリ金属、アルカリ土類金属またはオニウムを表し、 R^2 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基

を表し、 n は M がアルカリ金属またはオニウムを表す場合は1を表し、 M がアルカリ土類金属を表す場合は2を表す。)

で示される塩基〔以下、これを塩基 (II) と称する〕からなる組成物である。

【0014】

本発明は、共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造するに際し、触媒として上記の組成物を使用することを特徴とするエーテル類の製造方法である。

【0015】

本発明の好適な実施形態において、VIII族金属化合物としてパラジウム化合物または白金化合物が使用される。

【0016】

【発明の実施の形態】

VIII族金属化合物としては、鉄化合物、ルテニウム化合物、オスミウム化合物、コバルト化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物および白金化合物が挙げられるが、パラジウム化合物および白金化合物が好ましい。

【0017】

上記の鉄化合物としては、例えば、酢酸鉄、鉄アセチルアセトナート、臭化鉄、塩化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄、ヨウ化鉄、ビス(トリフェニルホスフィン)鉄ジクロリドなどが挙げられる。

【0018】

上記のルテニウム化合物としては、例えば、ルテニウムアセチルアセトナート、臭化ルテニウム、塩化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムジクロリド、テトラキス(t -ブチルイソシアニド)ルテニウムジクロリド、ジクロロ(シクロオクタジエン)ルテニウムなどが挙げられる。

【0019】

上記のオスミウム化合物としては、例えば、ヘキサクロロオスミウム酸ナトリウム、ヘキサクロロオスミウム酸カリウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)オ

スミウムなどが挙げられる。

【0020】

上記のコバルト化合物としては、例えば、コバルトアセチルアセトナート、臭化コバルト、塩化コバルト、ヨウ化コバルト、硝酸コバルト、コバルトチオシアネート、硫酸コバルトなどが挙げられる。

【0021】

上記のロジウム化合物としては、例えば、酢酸ロジウム、オクチル酸ロジウム、ロジウムアセチルアセトナート、臭化ロジウム、塩化ロジウム、ヨウ化ロジウム、硝酸ロジウム、クロロ（シクロオクタジエン）ロジウムダイマー、クロロ（ノルボルナジエン）ロジウムダイマーなどが挙げられる。

【0022】

上記のイリジウム化合物としては、例えば、イリジウムアセチルアセトナート、臭化イリジウム、塩化イリジウム、ヨウ化イリジウム、硝酸イリジウム、クロロ（シクロオクタジエン）イリジウムダイマー、クロロ（ノルボルナジエン）イリジウムダイマー、ヘキサクロロイリジウム酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0023】

上記のニッケル化合物としては、例えば、酢酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、炭酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、ビス（ベンゾニトリル）ニッケルジクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケルジクロリド、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケルなどが挙げられる。

【0024】

上記のパラジウム化合物としては、例えば、ギ酸パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、炭酸パラジウム、硫酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム酸ナトリウムまたはカリウム、パラジウムアセチルアセトナート、ビス（ベンゾニトリル）パラジウムジクロリド、ビス（ ϵ -ブチルイソシアニド）パラジウムジクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）二パラジウム、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）パラジウムなどが挙げられる。

【0025】

上記の白金化合物としては、例えば、塩化白金、臭化白金、塩化白金酸ナトリウムまたはカリウム、白金ヘキサフルオロアセチルアセトナート、ビス（ベンゾニトリル）白金ジクロリド、ビス（*t*-ブチルイソシアニド）白金ジクロリド、ビス（トリフェニルホスフィン）白金ジクロリド、ビス（ジベンジリデンアセトン）白金、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）白金などが挙げられる。

【0026】

イソシアニド類（I）は、イソニトリルまたはカルビルアミンとも呼ばれ、対応するアミンから容易にかつ安価に製造される。

【0027】

イソシアニド類（I）を表す一般式（I）において、R¹ が表すアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0028】

R¹ が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に

水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ビフェニレン基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

【0029】

イソシアニド類 (I) の代表例として、メチルイソシアニド、エチルイソシアニド、n-プロピルイソシアニド、イソプロピルイソシアニド、t-ブチルイソシアニド、n-ペンチルイソシアニド、シクロヘキシルイソシアニド、n-ヘプチルイソシアニド、n-オクチルイソシアニド、ベンジルイソシアニド、フェニルイソシアニド、p-トリルイソシアニド、m-トリルイソシアニド、o-トリルイソシアニド、2, 6-ジメチルフェニルイソシアニド、メシチルイソシアニドなどが挙げられる。

【0030】

塩基 (II) を表す一般式 (II) において、Mが表すアルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としては、例えばマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられる。Mが表すオニウムとしては、例えばアンモニ

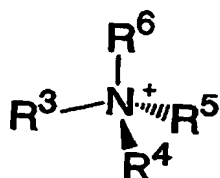
ウム、スルホニウム、ホスホニウム、オキソニウムなどが挙げられる。

【0031】

上記のアンモニウムとしては、下記の一般式 (III)

【0032】

【化5】



(III)

【0033】

(式中、R³、R⁴、R⁵ および R⁶ はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

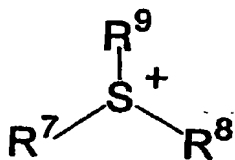
で示されるアンモニウムが好ましい。

【0034】

上記のスルホニウムとしては、下記の一般式 (IV)

【0035】

【化6】



(IV)

【0036】

(式中、R⁷、R⁸ および R⁹ はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

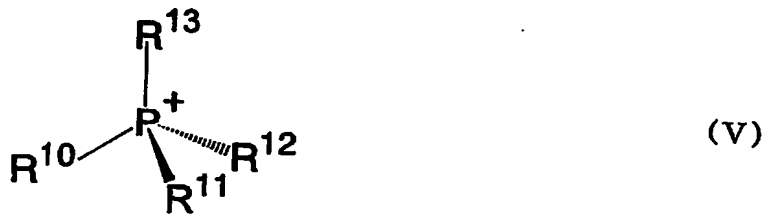
で示されるスルホニウムが好ましい。

【0037】

上記のホスホニウムとしては、下記の一般式 (V)

【0038】

【化7】



【0039】

(式中、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるホスホニウムが好ましい。

【0040】

上記のオキソニウムとしては、下記の一般式 (VI)

【0041】

【化8】



【0042】

(式中、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶はそれぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

で示されるオキソニウムが好ましい。

【0043】

上記の一般式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶が表すアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プ

ロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

【0044】

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵およびR¹⁶が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラキル基としては、炭素数7～20のアラキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ビフ

エニレン基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

【0045】

アンモニウム の代表例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ-*n*-プロピルアンモニウム、トリイソプロピルアンモニウム、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウムなどが挙げられる。

【0046】

スルホニウム の代表例としては、トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、トリ-*n*-プロピルスルホニウム、トリイソプロピルスルホニウムなどが挙げられる。

【0047】

ホスホニウム の代表例としては、テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラ-*n*-プロピルホスホニウム、トリイソプロピルホスホニウムイオン、テトラ-*n*-ブチルホスホニウム、ベンジルトリメチルホスホニウムイオン、テトラフェニルホスホニウムなどが挙げられる。

【0048】

オキシニウム の代表例としては、トリメチルオキシニウム、トリエチルオキシニウム、トリ-*n*-プロピルオキシニウム、トリイソプロピルオキシニウムなどが挙げられる。

【0049】

塩基 (II) を表す一般式 (II) において、 R^2 が表すアルキル基としては、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シク

ロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0050】

R² が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ビフェニレン基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキ

シ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシ基；ケト基；カルボキシ基などが挙げられる。

【0051】

塩基（II）としては、例えば、水酸化リチウム、リチウムメトキシド、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム t -ブトキシド、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムメトキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、トリフェニルホスホニウムヒドロキシド、トリメチルオキシニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

【0052】

本発明の組成物は、上記のとおり、VII族金属化合物、イソシアニド類（I）および塩基（II）からなり、テロメリ化反応系において優れた触媒活性を発現する。イソシアニド類（I）の組成割合は、VII族金属化合物に対して0.1～100当量の範囲であるのが好ましく、1～50当量の範囲であるのがより好ましい。塩基（II）の組成割合は、VII族金属化合物に対して0.1～100000当量の範囲であるのが好ましく、1～10000当量の範囲であるのがより好ましい。

【0053】

本発明においてテロメリ化反応に供される共役ジエン化合物としては、例えば1,3-ブタジエンおよびその2-および/または3-置換誘導体またはそれらの混合物が挙げられる。2位または3位の置換基としては、アルキル基またはハロゲン原子が挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基などの炭素数1～20のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。

【0054】

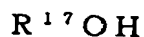
共役ジエン化合物の代表例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3, 7-オクタトリエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロオクタジエンなどが挙げられる。

【0055】

本発明において使用されるアルコール類は、下記の一般式(VII)

【0056】

【化9】



(VII)

【0057】

(式中、 R^{17} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。)
で示される。

【0058】

上記一般式中、 R^{17} が表すアルキル基としては、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、炭素数2~8のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カ

ルボキシル基などが挙げられる。

【0059】

R17が表すアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基、インデニル基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などが挙げられ、アラルキル基としては、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などが挙げられる。これらの基は炭素原子上に水素原子以外の原子または置換基もしくは官能基を有していてもよい。水素原子以外の原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子などが挙げられる。環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数1～8のアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、プレニル基、5-ヘキセニル基、6-ヘプチニル基、7-オクテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などの炭素数2～8のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、2,6-ジイソプロピルフェニル基、ナフチル基、インデニル基、ビフェニル基、ビフェニレン基、フェナントリル基、アントラセニル基、テトラセニル基などの炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、ナフチルメチル基、インデニルメチル基、ビフェニルメチル基などの炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。官能基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシル基；アミノ基；シアノ基；ヒドロキシル基；ケト基；カルボキシル基などが挙げられる。

【0060】

アルコール類の代表例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、イソアミルアルコール、シクロペンタノール、ヘキサノール、2-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、フェノール、エチレンゲ

リコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられる。

【0061】

本発明におけるテロメリ化反応は、V I I I 族金属化合物、イソシアニド類 (I) および塩基 (I I) を原料アルコール類中で混合することにより触媒活性種を形成させた後、原料共役ジエン化合物を加えて行う。

【0062】

V I I I 族金属化合物の使用量は、共役ジエン化合物に対して 0.0000001~0.1 当量の範囲であるのが好ましく、0.0000001~0.001 当量の範囲であるのがより好ましい。イソシアニド類 (I) の使用量は、V I I I 族金属化合物に対して 0.1~100 当量の範囲であるのが好ましく、1~50 当量の範囲であるのがより好ましい。塩基 (I I) の使用量は、V I I I 族金属化合物に対して 0.1~100000 当量の範囲であるのが好ましく、1~10000 当量の範囲であるのがより好ましい。アルコール類の使用量は、共役ジエン化合物に対して 0.1~10 当量の範囲であるのが好ましく、0.5~5 当量の範囲であるのがより好ましい。

【0063】

本発明におけるテロメリ化反応系には、反応を阻害しない限りにおいて、溶媒を存在させることができる。溶媒としては、例えば、ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類；ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物類；テトラヒドロフラン、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ヘキシルペンチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジ (p-トリル) エーテル、ジ (m-トリル) エーテル、ジ (o-トリル) エーテル、ジ (2, 3-ジメチルフェニル) エーテル、ジ (2,

6-ジメチルフェニル) エーテル、ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル) エーテル、(2-クロロエチル) フェニルエーテル、(2-ブロモエチル) フェニルエーテル、1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 2, 3-トリメトキシベンゼン、3, 4, 5-トリメトキシトルエン、1-メトキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、1, 2-ジメトキシナフタレン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジn-ブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(平均分子量400)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(平均分子量2000)、ポリエチレングリコールジエチルエーテル(平均分子量400)、ポリエチレングリコールジビニルエーテル(平均分子量240)、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6などのエーテル化合物;ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、プロピオンアミド、N-(1-シクロヘキセニル)ホルムアミド、N-(2-ピリジル)ホルムアミド、N-(3-メチル-2-ピリジル)ホルムアミド、N-メチル-N-(2-ピリジル)ホルムアミド、N-(3-メトキシプロピル)ホルムアミド、ジフェニルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、1-エチル-2-ピロリジノンなどのアミド類などが挙げられる。これらの溶媒は単独で、または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒の使用量は特に制限はないが、共役ジエン化合物に対して0.001~1000当量の範囲であるのが好ましい。

【0064】

反応温度は0~150℃の範囲であるのが好ましく、20~110℃の範囲であるのがより好ましい。反応温度が低い場合には反応時間が長くなり、また高い

場合には副生物が増える。反応圧力は特に制限はなく、常圧から加圧の範囲で実施可能であるが、通常、反応温度に応じて生じる圧力下で反応は行われる。

【0065】

本発明はバッチ式または連続式のいずれでも行うことができる。連続式の場合には、ピストンフロー型反応器または完全混合槽型反応器のいずれでも行うことができ、またこれらを組み合わせて行うこともできる。

【0066】

反応終了後、得られた反応混合物からのテロメリ化反応生成物の分離は通常の方法で行うことができる。例えば、溶媒や未反応原料を蒸留分離した後、必要に応じて、その残渣を蒸留、再結晶、再沈殿またはカラムクロマトグラフィーで精製することにより目的生成物を得る。これらの分離方法は単独で行っても組み合わせて行ってもよい。上記の精製操作に加えて、必要に応じて、触媒の分離操作を行う。触媒の分離方法としては、蒸発法、薄膜蒸発法、層分離法、抽出法、吸着法などが採用される。これらの方法は単独で行っても組み合わせて行ってもよい。

【0067】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。実施例および比較例において、TOF、位置選択率、テロメリ化選択率は以下のように定義される。収率は%で表す。

【0068】

TOF = $\left[\left\{ (1\text{-メトキシ-2, 7-オクタジエンの収率}) + (3\text{-メトキシ-1, 7-オクタジエンの収率}) + (1, 3, 7\text{-オクタトリエンの収率}) + (4\text{-ビニルシクロヘキセンの収率}) \right\} / 100 \right] \times 100,000$ (反応前の1, 3-ブタジエンとパラジウム化合物のモル比) / 2 (時間)

位置選択率 = $\left[(1\text{-メトキシ-2, 7-オクタジエンの収率}) / \left\{ (1\text{-メトキシ-2, 7-オクタジエンの収率}) + (3\text{-メトキシ-1, 7-オクタジエンの収率}) \right\} \right] \times 100$

テロメリ化選択率 = $\left[\left\{ (1\text{-メトキシ-2, 7-オクタジエンの収率}) + (\right. \right.$

3-メトキシ-1, 7-オクタジエンの収率) } / { (1-メトキシ-2, 7-オクタジエンの収率) + (3-メトキシ-1, 7-オクタジエンの収率) + (1, 3, 7-オクタトリエンの収率) + (4-ビニルシクロヘキセンの収率) }]
× 100

【0069】**実施例 1**

内容積 100 mL のオートクレーブに、アルゴン雰囲気下、室温で、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム 2.0 mg (3.5 マイクロモル)、メタノール 30 mL (0.74 モル)、*t*-ブチルイソシアニド 1.2 mg (14 マイクロモル)、カリウムメトキシド 24.5 mg (0.35 ミリモル) および内標準の 1, 2, 4-トリメチルベンゼン 1.0 g を順に加えた。1, 3-ブタジエン 30 mL (0.35 モル) をフィードした後、80℃に昇温した。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (株式会社島津製作所製、GC-14B 型) により分析した結果を表 1 に示した。

【0070】**実施例 2**

実施例 1 において、*t*-ブチルイソシアニドの代わりにシクロヘキシルイソシアニドを 1.5 mg (14 ミリモル) を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) により分析した結果を表 1 に示した。

【0071】**実施例 3**

実施例 1 において、*t*-ブチルイソシアニドの代わりに 2, 6-ジメチルフェニルイソシアニドを 1.8 mg (14 ミリモル) を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) により分析した結果を表 1 に示した。

【0072】**実施例 4**

実施例 1 において、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウムの代わりに酢

酸パラジウムを 0.79 mg (3.5 マイクロモル) を用いた以外は同様の反応および操作を行った。得られた反応液をガスクロマトグラフィー (前記のとおり) により分析した結果を表 1 に示した。

【0073】

【表 1】

実施例	直鎖選択率 (%)	テロメリ化選択率 (%)	TOF (h ⁻¹)
実施例 1	98	98	40,000
実施例 2	97	98	38,000
実施例 3	99	98	33,000
実施例 4	98	98	41,000

【0074】

【発明の効果】

本発明によれば、共役ジエン化合物とアルコール類とのテロメリ化反応に使用される高い触媒活性を発現する組成物が安価に提供される。

本発明の組成物を用いることにより、共役ジエン化合物とアルコール類とのテロメリ化反応により工業的に有利にエーテル類を製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させることにより、工業的に有利にエーテル類を製造すること。

【解決手段】 共役ジエン化合物とアルコール類とをテロメリ化反応させてエーテル類を製造するに際し、触媒としてV I I I族金属化合物、一般式 (I) で示されるイソシアニド類および一般式 (I I) で示される塩基からなる組成物を使用することを特徴とするエーテル類の製造方法。

【化1】



(式中、各記号は明細書中で定義したとおりである。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 1 8 4 7

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ